

PAT-NO: JP02001353814A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 2001353814 A

TITLE: RESIN-COATED METAL PLATE, CAN AND CAN LID

PUBN-DATE: December 25, 2001

INVENTOR-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
IKENAGA, HIROAKI	N/A
SATO, KAZUHIRO	N/A
ICHIKAWA, KENTARO	N/A
MOROFUJI, AKIHIKO	N/A

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
TOYO SEIKAN KAISHA LTD	N/A

APPL-NO: JP2000180343

APPL-DATE: June 15, 2000

INT-CL (IPC): B32B015/08, C08K005/156 , C08L067/00

ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a resin-coated metal plate which satisfies can performance and quality such as an improvement of coating film forming properties, superb working properties and high impact resistance (dent resistance), adhesion and flavor upkeep with such other advantages that a general-purpose polyester resin can be used and adhesive properties can be retained without the use of a primer and cost can be cut as well as a resin-coated metal can and a metal lid.

› SOLUTION: In the resin-coated metal plate consisting of a metal plate and a coating layer of an ionomer-blended thermoplastic polyester formed on the surface of the metal plate, the molten viscosity at a temperature of 260&deg;C and a shear rate of 122 sec<sup>-1</sup> is 200–10,000 cP. and the intrinsic viscosity( $\eta$ ) of the thermoplastic polyester of the coating layer is within the range of 0.6–1.5 and further, the average particle diameter of the ionomer resin of the coating layer is 5  $\mu$ m or less in the form of a disperse phase.

COPYRIGHT: (C)2001 JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2001-353814  
(P2001-353814A)

(43) 公開日 平成13年12月25日 (2001. 12. 25)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テ-マ-ト*(参考)
B 3 2 B 15/08	1 0 4	B 3 2 B 15/08	1 0 4 A 4 F 1 0 0
C 0 8 K 5/156		C 0 8 K 5/156	4 J 0 0 2
C 0 8 L 67/00		C 0 8 L 67/00	
// (C 0 8 L 67/00		(C 0 8 L 67/00	
23: 26		23: 26	

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 10 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2000-180343(P2000-180343)	(71) 出願人	000003768 東洋製罐株式会社 東京都千代田区内幸町1丁目3番1号
(22) 出願日	平成12年6月15日(2000. 6. 15)	(72) 発明者	池永 啓昭 神奈川県横浜市戸塚区戸塚町4797
		(72) 発明者	佐藤 一弘 神奈川県横浜市神奈川区松見町4-1101-7
		(72) 発明者	市川 健太郎 神奈川県横浜市西区西戸部町2-206
		(74) 代理人	100067183 弁理士 鈴木 郁男

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 樹脂被覆金属板、缶及び缶蓋

(57) 【要約】

【課題】 樹脂被覆金属板の製膜性が向上し、加工性に優れ、耐衝撃性（耐デント性）、密着性、フレーバー性という缶性能を満足し得ると共に、汎用ポリエステル樹脂を用いることができ、更にプライマーを用いなくても接着性を有することにより、コストダウンを図ることが可能である樹脂被覆金属板、樹脂被覆金属缶及び金属蓋を提供することである。

【解決手段】 金属板と金属板表面に施されたアイオノマーブレンド熱可塑性ポリエステルの被覆層とから成る樹脂被覆金属板において、前記被覆層の温度260℃及び剪断速度122sec<sup>-1</sup>における溶融粘度が2000～10000センチポイズであり、被覆層中の熱可塑性ポリエステルの固有粘度（IV）が0.6～1.5の範囲であり、且つ前記被覆層中でアイオノマー樹脂の平均粒径が5μm以下の分散相として存在していることを特徴とする樹脂被覆金属板。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 金属板と金属板表面に施されたアイオノマーブレンド熱可塑性ポリエステル<sup>1</sup>の被覆層とから成る樹脂被覆金属板において、

前記被覆層の温度260℃及び剪断速度122sec<sup>-1</sup>における熔融粘度が2000～10000センチポイズであり、被覆層中の熱可塑性ポリエステルの固有粘度(IV)が0.6～1.5の範囲であり、且つ前記被覆層中でアイオノマー樹脂の平均粒径が5μm以下の分散相として存在していることを特徴とする樹脂被覆金属板。

【請求項2】 被覆層中のアイオノマー樹脂が金属種として亜鉛を含むアイオノマー樹脂であることを特徴とする請求項1に記載の樹脂被覆金属板。

【請求項3】 被覆層中の熱可塑性ポリエステル(A)とアイオノマー樹脂(B)とが

A:B=99:1乃至75:25

の重量比で含有されていることを特徴とする請求項1又は2に記載の樹脂被覆金属板。

【請求項4】 被覆層中に二官能性フェノールのノボラック樹脂が配合されていることを特徴とする請求項1乃至3の何れかに記載の樹脂被覆金属板。

【請求項5】 被覆層中にトコフェロール乃至その誘導体が配合されていることを特徴とする請求項1乃至3の何れかに記載の樹脂被覆金属板。

【請求項6】 請求項1乃至5の何れかに記載の樹脂被覆板を前記被覆層が缶内面となるように絞り成形、曲げ伸ばし成形或いはしごき成形して成ることを特徴とする樹脂被覆金属缶。

【請求項7】 請求項1乃至5の何れかに記載の樹脂被覆金属板を前記被覆層が缶内面側となるように成形して成ることを特徴とする樹脂被覆金属缶蓋。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、樹脂被覆金属板、缶及び蓋に関し、より詳細には、耐衝撃性(特に耐デント性)及び製膜性に優れていると共に、加工性やレトルト処理後の耐衝撃性や耐食性に優れた樹脂被覆金属板、及びこの樹脂被覆金属板から形成された缶及び缶蓋に関する。

## 【0002】

【従来の技術】側面無縫目缶(シームレス缶)は予め金属素材に有機被覆を施した樹脂被覆金属板を絞り加工、曲げ伸ばし加工(ストレッチ加工)或いはしごき加工に付することにより成形されているが、内面有機被覆が上記加工工程において、工具による損傷を受けやすく、このような被覆の損傷部では顕在的或いは潜在的な金属露出を生じ、この部分からの金属溶出や腐食を生じることになる。またシームレス缶の製造では缶の高さ方向には寸法が増大し、且つ缶の周方向には寸法が縮小するよう

な塑性流動を生じるが、この塑性流動に際して、金属表面と有機被覆との密着力が低下すると共に、有機被覆中の残留歪み等により両者の密着力が経時的に低下する傾向も認められ、このような傾向は缶詰用の内容物を熱間充填し或いは缶詰を低温乃至高温で加熱殺菌する場合に特に顕著になる。

【0003】実際の缶詰製品に要求される実用的な耐衝撃性として、耐デント性と呼ばれるものがある。これは、缶詰製品を落下して、或いは缶詰製品同士が相互に衝突して、缶詰製品に打痕と呼ばれる凹みが生じた場合にもなお、被覆の密着性やカバレッジが完全に保たれることが要求されるという特性である。即ち、デント試験で被覆が剥離し或いは被覆にピンホールやクラックが入る場合には、この部分から金属溶出や孔食による漏洩等を生じて、内容物の保存性を失うという問題を生じるのである。一般に、耐内容物性に優れたポリエステルの場合、一般にデント試験の際の衝撃を吸収し或いは緩和させるという特性に欠けており、これらの特性の付与が重要な課題となる。

【0004】また、有機被覆としてポリエチレンテレフタレートやポリエチレンテレフタレート/イソフタレートのフィルムを積層したラミネート材を用いたシームレス缶では、腐食性成分に対するバリアー性にも優れ加工性も優れているが、加工後の容器に内容物を充填し、経時させた場合、缶被覆フィルムの耐衝撃性が著しく低下するという問題があった。

【0005】このような問題を解決するものとして、特開平7-195617号公報には、金属板の両面又は片面に、ジカルボン酸とジヒドロキシ化合物から誘導され、ジカルボン酸成分を100モル%とすると、ジカルボン酸成分が、テレフタル酸50～95モル%と、イソフタル酸及び/又はオルソフタル酸50～5モル%とから成り、ジヒドロキシ成分がエチレングリコールを主成分とする化合物である飽和ポリエステル樹脂75～95重量部と、アイオノマー樹脂1～25重量部とから成る樹脂組成物の被膜を設けた樹脂被覆金属板が記載されている。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】上記樹脂被覆金属板では、ある程度優れた耐衝撃性及び密着性を保持しながら、良好なフレーバー性を有するものであった。しかしながら上記従来技術では、特定のポリエステル樹脂を調製しなければならず、特にイソフタル酸は比較的高価であるため、低廉な汎用ポリエステル樹脂を用いた場合にも高度な耐衝撃性及び密着性、並びにフレーバー性を有することが望まれている。また、汎用ポリエステル樹脂にアイオノマー樹脂をブレンドするとアイオノマー樹脂の凝集によるブツが発生するという新たな技術的課題が生じる。

【0007】また、樹脂被覆層の金属基体への密着性の

いっそうの向上、高速製缶に対応できる加工性のいっそうの向上が求められている。更に、内容物が酸性の腐食性の強いものでも、レトルト殺菌やその後の経時に耐える耐高湿熱性の向上や、レトルト殺菌後の耐衝撃性の向上、レトルト殺菌や衝撃を受けた後での耐食性の向上も重要な技術的課題となっている。

【0008】従って、本発明の目的は、樹脂被覆金属板の製膜性が向上し、加工性に優れ、耐衝撃性（耐デント性）、密着性、フレーバー性という缶性能を満足し得ると共に、汎用ポリエステル樹脂を用いることができ、更にプライマーを用いなくても接着性を有することにより、コストダウンを図ることが可能である樹脂被覆金属板、樹脂被覆金属缶及び金属蓋を提供することである。また本発明の他の目的は、高速生産に対応できる加工性や、レトルト殺菌後の耐衝撃性、耐食性に優れた樹脂被覆金属板を提供することである。本発明の更に他の目的は、これらの特性を備えた金属缶及び缶蓋を提供することである。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明によれば、金属板と金属板表面に施されたアイオノマーブレンド熱可塑性ポリエステルの被覆層とから成る樹脂被覆金属板において、前記被覆層の温度 $260^{\circ}\text{C}$ 及び剪断速度 $122\text{ sec}^{-1}$ における熔融粘度が $2000\sim10000$ センチポイズであり、被覆層中の熱可塑性ポリエステルの固有粘度（IV）が $0.6\sim1.5$ の範囲であり、且つ前記被覆層中でアイオノマー樹脂の平均粒径が $5\mu\text{m}$ 以下の分散相として存在していることを特徴とする樹脂被覆金属板が提供される。本発明によればまた、上記樹脂被覆金属板を前記被覆層が缶内面側となるように絞り成形或いは絞り成形、曲げ伸ばし成形或いはしごき成形して成る樹脂被覆金属缶が提供される。本発明によれば更にまた、上記樹脂被覆金属板を前記被覆層が缶内面側となるように成形してなる樹脂被覆金属缶蓋が提供される。

【0010】本発明の樹脂被覆板においては、（1）被覆層中のアイオノマー樹脂が金属種として亜鉛を含むアイオノマー樹脂であること、（2）被覆層中の上記熱可塑性ポリエステル（A）とアイオノマー樹脂（B）とが $A:B=99:1$ 乃至 $75:25$ の重量比で含有されていること

（3）被覆層中には二官能性フェノールのノボラック樹脂、またはトコフェロール及びその誘導体が配合されていること、が好ましい。

【0011】

【発明の実施形態】本発明では、樹脂被覆層が、温度 $260^{\circ}\text{C}$ 及び剪断速度 $122\text{ sec}^{-1}$ における熔融粘度が $2000\sim10000$ センチポイズであり、被覆層中の熱可塑性ポリエステルの固有粘度（IV）が $0.6\sim1.5$ の範囲であり、且つ前記被覆層中でアイオノマー樹脂が平均粒径 $5\mu\text{m}$ 以下の分散相として存在している

ことが重要な特徴である。

【0012】アイオノマー樹脂は熱可塑性ポリエステル樹脂と相溶せずにポリエステル樹脂中で凝集し、平均粒径が $5\mu\text{m}$ 以下の分散相として存在することによって、アイオノマー樹脂が有する強靱性、耐摩耗性という優れた特徴が損なわれることなく、被覆樹脂に発現されるのである。従って、汎用ポリエステル樹脂をマトリックスとして組み合わせた場合にも、マトリックスたる汎用ポリエステル樹脂に耐衝撃性（特に耐デント性）、密着性、耐食性を付与することが可能となるのである。本発明において、アイオノマー樹脂の分散相の粒径が耐デント性に関与することは、本発明者等が実験等により見出したものであり、その理由は明らかでないが、後述する実施例の結果から明らかである。すなわち、分散相の平均粒径が $5\mu\text{m}$ よりも小さい場合（実施例1～14）では、耐デント性を示す平板デントによる平均電流値が $0.3\text{mA}$ 程度であるのに対し、平均粒径が $5\mu\text{m}$ より大きい場合（比較例1及び2）においては、上記平均電流値が $3.0\text{mA}$ 程度と、耐デント性が顕著に劣っていることが明らかである。

【0013】また、アイオノマー樹脂の分散相の平均粒径を $5\mu\text{m}$ 以下にするためには、被覆層中の熱可塑性ポリエステルの固有粘度（IV）が $0.6\sim1.5$ の範囲、特に $0.65\sim1.2$ の範囲にあることが重要である。すなわち固有粘度が上記範囲より小さいと、アイオノマー樹脂はポリエステル中で均一に分散されず分散粒径が上記範囲よりも大きくなり、また固有粘度が上記範囲よりも大きい場合には、被覆層中でアイオノマー樹脂を分散させることによって得られる効果、耐デント性等が十分に得られない。また、固有粘度が上記範囲にあることは、特にレトルト殺菌後の耐食性を向上させる上で重要である。すなわち、ポリエチレンテレフタレートなどのポリエステルがレトルト後の高温湿熱処理により劣化する原因は、この条件下でポリエステルの加水分解による減成反応が生じること、及び分子量の減少により熱結晶化も促進されることによるが、被覆層中の熱可塑性ポリエステルの固有粘度を上記範囲にすることにより、レトルト後の腐食成分に対するバリアー性や機械的性質を向上させて、レトルト後の耐食性（耐レトルト性）を向上させることが可能となるのである。

【0014】更に、アイオノマー樹脂の分散相の平均粒径を $5\mu\text{m}$ 以下とするためには、被覆層の温度 $260^{\circ}\text{C}$ 及び剪断速度 $122\text{ sec}^{-1}$ における熔融粘度が $2000\sim10000$ センチポイズ、特に $3000\sim8000$ センチポイズの範囲にあることも重要である。すなわち、熔融粘度が上記範囲よりも小さい場合には、樹脂の混練が不充分であり、アイオノマー樹脂が均一に分散されず、分散粒径が大きくなりすぎ、また熔融粘度が上記範囲よりも大きい場合には、押出特性に劣るようになる。また、熔融粘度が上記範囲にあることは、加工性や



耐デント性、また製膜性、特にブツの発生を防止する上でも重要である。すなわち、上記範囲よりも熔融粘度が小さい場合にはブツの発生により製膜性に劣るようになりさらに、十分な耐デント性を得ることができず、また上記範囲よりも熔融粘度が大きい場合には加工性に劣るようになる。

【0015】(アイオノマー樹脂) アイオノマー樹脂は、エチレンと $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸との共重合体中のカルボキシル基の一部又は全部が金属陽イオンで中和されたイオン性塩であり、中和の程度、すなわちイオン濃度がその物理的性質に影響を及ぼしている。一般に、アイオノマー樹脂のメルトフローレート(以下、単にMFRという)はイオン濃度に左右され、イオン濃度が高いとMFRが小さく、また融点はカルボキシル基濃度に左右され、カルボキシル基濃度が高いほど融点も小さくなる。従って、本発明に用いるアイオノマー樹脂としては、勿論これに限定されるものではないが、MFRが15g/10min以下、特に5g/10min乃至0.5g/10minの範囲にあり、且つ融点が100℃以下、特に97℃乃至80℃の範囲にあるものであることが望ましい。

【0016】アイオノマー樹脂を構成する $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸としては、炭素数3~8の不飽和カルボン酸、具体的にはアクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、イタコン酸、無水マレイン酸、マレイン酸モノメチルエステル、マレイン酸モノメチルエステル等を挙げることができる。特に、好適なベースポリマーとしては、エチレン-(メタ)アクリル酸共重合体やエチレン-(メタ)アクリル酸エステル-(メタ)アクリル酸共重合体を挙げることができる。また、このようなエチレンと $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸との共重合体中のカルボキシル基を中和する金属イオンとしては、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Li}^+$ 、 $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Z}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Co}^{2+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$ 、 $\text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{Pb}^{2+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$ 等を挙げることができるが、本発明においては、特に亜鉛により中和されているものが、架橋の程度が大きく、湿度敏感性が少ないことから、好適に用いることができる。また、金属イオンで中和されていない残余のカルボキシル基の一部は低級アルコールでエステル化されていてもよい。

【0017】前述した通り、本発明においては、アイオノマー樹脂がマトリックスたるポリエステル樹脂中で5 $\mu\text{m}$ 以下、特に0.1乃至3.0 $\mu\text{m}$ の範囲の平均粒径の分散相として存在していることが重要な特徴であるが、このアイオノマー樹脂の粒径は、ポリエステル中に分散しているアイオノマー樹脂をキシレン等の溶剤で溶解すると、アイオノマー溶出後の痕が顕微鏡で観察できるので、この痕の直径を測定することによって、アイオノマー樹脂の分散相の粒径を測定することができる。

【0018】アイオノマー樹脂(B)は、熱可塑性ポリ

エステル(A)と、

A:B=99:1乃至75:25

特に、90:10乃至80:20

の重量比でブレンドされていることが好ましい。上記範囲よりもアイオノマー樹脂が少ないと、耐衝撃性(耐デント性)、密着性の充分な向上を図ることができず、また上記範囲よりアイオノマー樹脂が多いと、被覆層としたときにフィルムに穴が開くおそれがあり、製膜性に劣るようになる。またポリエステル樹脂が有する加工性、耐腐食性等の優れた特性が、上記範囲にある場合に比して劣るようになる。

【0019】本発明に用いるアイオノマー樹脂は、エチレンから誘導される構成単位を80~99モル%、好ましくは85~96モル%、不飽和カルボン酸から誘導される構成単位を1~20モル%、好ましくは4~15モル%の量で含有されていることが好ましい。

【0020】(ポリエステル樹脂) 本発明に用いるポリエステル樹脂は、被覆層中で0.6~1.5の範囲の固有粘度を有し、アイオノマー樹脂とブレンドされた被覆層の状態、温度260℃及び剪断速度122sec<sup>-1</sup>における熔融粘度が2000~10000センチポイズの範囲となるものであれば、従来公知の汎用エチレン系ポリエステルを使用することができる。具体的には、ジカルボン酸成分の50%以上、特に80%以上がテレフタル酸で、ジオール成分の50%以上、特に80%以上がエチレングリコールであるエチレンテレフタレート系ポリエステルであることが好ましい。このポリエステルはホモポリエステルでも、共重合ポリエステルでも、或いはこれらの2種以上のブレンド物であってもよい。

【0021】テレフタル酸以外のカルボン酸成分としては、イソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、p- $\beta$ -オキシエトキシ安息香酸、ビフェニル-4,4'-ジカルボン酸、ジフェノキシエタン-4,4'-ジカルボン酸、5-ナトリウムスルホイソフタル酸、ヘキサヒドロテレフタル酸、アジピン酸、セバシン酸、トリメリット酸、ピロメリット酸等を挙げることができる。

【0022】エチレングリコール以外のジオール成分としては、1,4-ブタンジオール、プロピレングリコール、ネオペンチルグリコール、1,6-ヘキシレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、シクロヘキサンジメタノール、ビスフェノールAのエチレンオキサイド付加物、グリセロール、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、ソルビタン等を挙げることができる。

【0023】この熱可塑性ポリエステル樹脂は、そのペレット状態において、フェノール/テトラクロロエタン混合溶媒を用いて測定した固有粘度が、0.7~1.5の範囲、特に0.8~1.2の範囲にあることが好ましい。更に、ガラス転移点は、50℃以上、特に60℃~

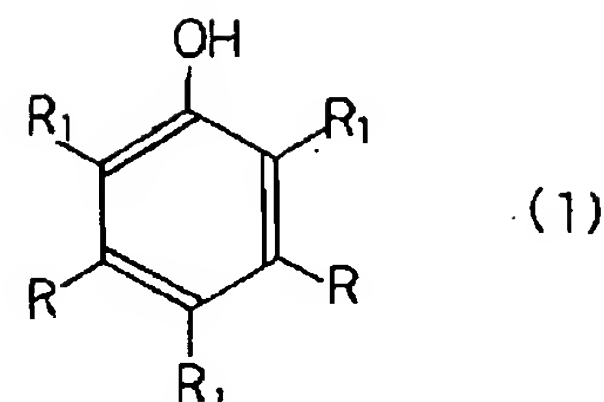
90℃の範囲であることが内容物へのオリゴマー成分の溶出を防止する上で好ましい。ポリエステル樹脂の固有粘度は樹脂被覆金属板製造工程において低下する。本発明では、樹脂被覆金属板の状態e固有粘度を0.6～1.5の範囲に保つことが必要である。尚、熱可塑性ポリエステル樹脂が金属板上に被覆層として形成された後の、ポリエステル樹脂の固有粘度は、樹脂被覆金属板から被覆層を剥がし、これをフェノール／テトラクロロエタン混合溶媒等の溶剤でポリエステル樹脂分を溶かした後、汙過し、この汙液について固有粘度を測定することにより、被覆層中のポリエステル樹脂の固有粘度を測定できる。

【0024】尚、本発明においては、二官能性フェノールのノボラック樹脂、またはトコフェノール乃至その誘導体が被覆層中に配合されていることが特に好ましい。後述するように、二官能性フェノールのノボラック樹脂或いはトコフェノール乃至その誘導体がポリエステル樹脂の改質剤として、過酷な機械的加工や熱処理を受けた後でも、優れたフィルムの密着性と耐食性を維持し、またレトルト殺菌後の高温高湿での経時に耐える耐高温湿熱性にも優れるのである。

【0025】(二官能性フェノールのノボラック樹脂)  
本発明においては、樹脂の改質剤として二官能性フェノールのノボラック樹脂(ノボラック型フェノール樹脂)を配合することが特に好ましい。ノボラック型フェノール樹脂を配合したポリエステルフィルムは、過酷な機械的加工や熱処理を受けた後でも、優れたフィルムの密着性と耐食性を維持している。またレトルト殺菌後の高温高湿での経時に耐える耐高温湿熱性にも優れている。ポリエチレンテレフタレートなどのポリエステルがレトルト後の高温湿熱処理により劣化する原因は、前述した通り、この条件下でポリエステルの加水分解による減成反応が生じること、及び分子量の減少により熱結晶化も促進されることによるが、ポリエステル中に少量のフェノール樹脂を配合することにより、ポリエステルの加水分解による減成を抑制して、樹脂被覆層の劣化傾向が顕著に抑制される。

【0026】本発明に用いるノボラック型フェノール樹脂は、それ自体公知の方法、すなわち、フェノール類とホルムアルデヒド又はその機能誘導体とを酸触媒及び水の存在下に反応させることにより得られる。用いるフェノール類としては、特に限定されないが、単環1価フェノール類、特に下記式(1)

\* 【化1】



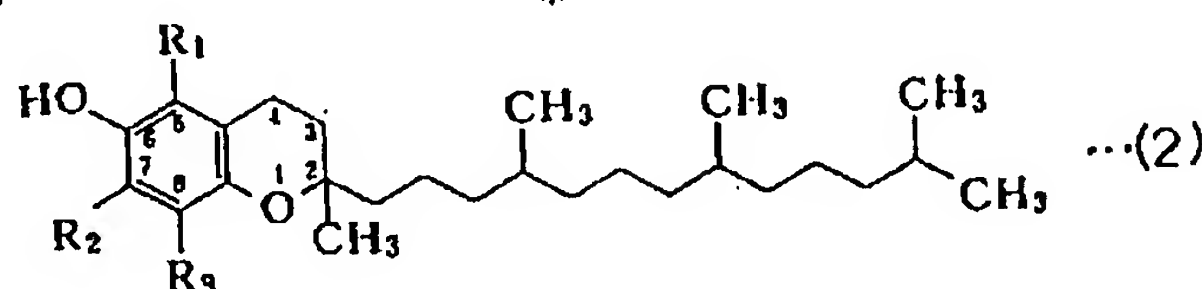
式中、R<sup>1</sup>は、水素原子又は炭素数4以下のアルキル基又はアルコキシ基であって、3個のR<sup>1</sup>の内2個は水素原子であり、且つ1個はアルキル基又はアルコキシ基であるものとし、Rは水素原子又は炭素数4以下のアルキル基である。で表される2官能性フェノール、例えばo-クレゾール、p-クレゾール、p-tertブチルフェノール、p-フェニルフェノール、p-エチルフェノール、2,3-キシレノール、2,5-キシレノール等の2官能性フェノールの1種又は2種以上を主体とするものが好適である。

【0027】一方、反応に用いるホルムアルデヒドは一般にホルマリン溶液として入手できるものが使用され、一方ホルムアルデヒドの機能誘導体としては、パラホルムアルデヒド、トリオキサンなどが挙げられる。

【0028】酸触媒としては、塩酸、硫酸、リン酸、トルエンスルホン酸、シュウ酸、乳酸などが使用される。フェノール類に対するホルムアルデヒドの使用量には特に制限はなく、従来ノボラック樹脂の製造に使用されている量比で用いることができ、例えばフェノール類1モル当たり0.8乃至1モルの量比であってよい。反応は、一般に反応系を環流下に加熱することにより行われ、生成した樹脂は、脱水、中和、洗浄、精製などの処理を行って、固形の樹脂分として回収する。本発明においては、上記フェノール樹脂をポリエステル100重量%当たり0.05乃至25重量%、特に0.1乃至15重量%となる割合でブレンドすることが好ましい。フェノール樹脂のブレンド比が上記範囲を下回ると、上記範囲内にある場合に比して耐高温湿熱性や耐衝撃性の改善が不十分であり、一方上記範囲を上回ると、フレーバー性が低下する傾向がある。

【0029】（トコフェロール乃至その誘導体）本発明に用いるトコフェロール（ビタミンE）は、下記一般式（2）

【化2】



で表され、上記式(2)において、 $R_1=R_2=R_3=$  ※2=Hの $\beta$ -トコフェロール、 $R_2=R_3=CH_3$ ,  $R$   
 $CH_3$ の $\alpha$ -トコフェロール、 $R_1=R_3=CH_3$ ,  $R$ ※50 1=Hの $\gamma$ -トコフェロール、 $R_3=CH_3$ ,  $R_1=R$

2=Hの $\delta$ -トコフェロール等を挙げることができる。

【0030】本発明においては、トコフェロール乃至その誘導体は、ポリエステル100重量%当たり0.05乃至3重量%、特に好ましくは0.1乃至2重量%の割合で含有させることが必要である。上記範囲よりも少ないと、トコフェロール乃至その誘導体により得られる密着性、耐食性、耐高温湿熱性等の優れた効果を充分に発現することができず、また上記範囲よりも多いとポリエステルのゲル化を生じて被膜の平滑性が失われ、缶或いは缶蓋への成形が困難になる傾向がある。

【0031】また本発明の被覆層中には、それ自体公知のフィルム用配合剤、例えば非晶質シリカ等のアンチブロッキング剤、二酸化チタン等の顔料、各種帯電防止剤、滑剤、酸化防止剤等を公知の処方によって配合することができる。

【0032】ポリエステル樹脂とアイオノマー樹脂、或いは更にフェノール樹脂、トコフェロール等の改質剤成分とのブレンドは、アイオノマー樹脂等の性状に応じて、ドライブレンドやメルトブレンドで行うことができ、前者の場合、樹脂をブレンダー、ヘンシェルミキサー、スーパーミキサー等で混合し、直接押出機のホッパーに供給すればよく、また後者の場合、一軸或いは二軸の押出機、ニーダー、バンバリーミキサー等で混練すればよい。これら何れの場合でもポリエステルとアイオノマー樹脂等とは、最終的にはポリエステルの熔融温度以上の温度でブレンドが行われることになる。またアイオノマー樹脂等を比較的高濃度で含有するマスターバッチを製造し、このマスターバッチをポリエステルにブレンドすることもできる。

【0033】ポリエステル樹脂とアイオノマー樹脂等をブレンドした被覆層は、260℃及び剪断速度122 s<sup>-1</sup>における熔融粘度が2000~10000センチポイズ、特に3000~8000センチポイズの範囲となるように、上記方法で混練されることが必要である。熱可塑性ポリエステル樹脂においては、混練するほど、熱分解によって粘度低下が著しくなるため、被覆層中の熱可塑性ポリエステル樹脂の固有粘度を0.6~1.5の範囲に維持し、且つアイオノマー樹脂を5 $\mu$ m以下の平均粒径で、しかもマトリックスたる熱可塑性ポリエステル樹脂中に均一に分散させるためには、被覆層の熔融粘度が上記範囲になるようにブレンドすることが特に重要になる。

【0034】(金属板)本発明に用いる金属板としては、各種表面処理鋼板やアルミニウム等の軽金属板が使用される。表面処理鋼板としては、冷圧延鋼板を焼鈍した後二次冷間圧延し、亜鉛メッキ、錫メッキ、ニッケルメッキ、電解クロム酸処理、クロム酸処理等の表面処理の一種または二種以上行ったものを用いることができる。またアルミニウムメッキ、アルミニウム圧延等を施したアルミニウム被覆鋼板が用いられる。また軽金属板

としては、いわゆる純アルミニウム板の他にアルミニウム合金板が使用される。金属板の元板厚は、金属の種類、容器の用途或いはサイズによっても相違するが、一般に0.10乃至0.50mmの厚みを有するのがよく、この中でも表面処理鋼板の場合には0.10乃至0.30mmの厚み、軽金属板の場合は0.15乃至0.40mmの厚みを有するのがよい。

【0035】(樹脂被覆金属板及びその製造)金属板へのポリエステル被覆層の形成は、任意の手段で行うことができ、例えば押出コート法、キャストフィルム熱接着法、二軸延伸フィルム熱接着法等により行うことができる。押出コート法の場合、樹脂の層の種類に対応する押出機を使用し、ダイを通してポリエステルを押出すると共に、これを熔融状態で金属基体に押出コートして、熱接着させる。金属基体に対するポリエステル組成物の熱接着は、熔融ポリエステル層が有する熱量と、金属板が有する熱量とにより行われる。金属板の加熱温度は、一般に90乃至290℃、特に100乃至280℃の温度が適当である。

【0036】また、ポリエステルフィルムを用いる製造法の場合は、T-ダイ法やインフレーション製膜法でフィルムに成形することにより得られる。フィルムとしては押出したフィルムを急冷したキャスト成形法による未延伸フィルムを用いることもでき、このフィルムを延伸温度で、逐次或いは同時二軸延伸し、延伸後のフィルムを熱固定することにより製造された二軸延伸フィルムを用いることもできる。本発明の樹脂被覆金属板においては、ポリエステルフィルムと金属素材との間にプライマー層を設けることなく、ポリエステルフィルムを金属素材に接着させることが可能であるが、勿論プライマー層を設けることを除外するものではなく、所望によりフェノールエポキシ系塗料等の接着プライマー層を設けることも可能である。

【0037】本発明の樹脂被覆金属板は、金属板表面、特に容器内面側となる金属表面に上述したアイオノマーブレンドポリエステル樹脂層が設けられていることが重要な特徴であり、アイオノマーブレンドポリエステル樹脂層の厚みは、3乃至40 $\mu$ m、特に5乃至35 $\mu$ mの厚みで金属表面上に形成されていることが好ましい。

【0038】図1は、本発明の樹脂被覆金属板の断面構造の一例を示すものであり、この樹脂被覆金属板1は、金属基体2と、容器としたとき内面側となる側に設けられたアイオノマーブレンドポリエステル樹脂層3とから成っている。金属基体2の容器外面側にも被覆層4が形成されているが、この外面側の被覆層4はアイオノマーブレンドポリエステル樹脂から成っていても、或いはそれ以外のポリエステル樹脂から成っていてもよい。図2は、本発明の樹脂被覆金属板の断面構造の他の一例を示すものであり、容器内面となる側に、金属基体と接する側にアイオノマーブレンドポリエステル樹脂層3とその



上面にポリエステル表面層5を設けている以外は、図1と同様である。

【0039】〔樹脂被覆金属缶〕本発明の樹脂被覆金属缶は、上述した樹脂被覆金属板をアイオノマーブレンドポリエステル樹脂被覆面が缶内面側となるように、従来公知の成形法により製缶することができるが、特に側面継ぎ目のないシームレス缶であることが好ましいことから、絞り加工、絞り・深絞り加工、絞り・しごき加工、絞り・曲げ伸ばし加工・しごき加工等の手段により製造される。その側壁部は、樹脂被覆金属板の絞り・再絞り加工による曲げ伸ばし或いは更にしごき加工により、樹脂被覆金属板の元厚の20乃至95%、特に30乃至85%の厚みとなるように薄肉化されていることが好ましい。

【0040】〔樹脂被覆金属蓋〕本発明の樹脂被覆金属蓋は、上述した樹脂被覆金属板を、アイオノマーブレンドポリエステル樹脂被覆面が缶蓋内面側となるように成形する以外は従来公知の缶蓋の製法により成形することができる。また缶蓋の形状も、内容物注出用開口を形成するためのスコア及び開封用のタブが設けられたイーजीオープンエンド等の従来公知の形状を採用することができる。

【0041】

【実施例】本発明を以下の実施例で説明する。

【0042】〔樹脂被覆金属板の作製〕実施例2～14、比較例1～5については、表3に示した組成になるよう第1成分として表1に示したポリエステル樹脂、第2成分として表2に示したアイオノマー樹脂を二軸押出機に投入して熔融混練し、T-ダイを通して厚さ30 $\mu$ mとなるように押し出したものを冷却ロールにて冷却して得られたフィルムを巻き取りキャストフィルムとした。この際、温度条件は各樹脂に合った最適温度条件を選定した。但し、実施例2については第3成分としてトコフェロールを1wt%、実施例3については第三成分としてノボラックフェノールを1wt%添加した。また実施例5については2台の二軸押出機及び2層T-ダイを用い、表3に示した樹脂を下層に用い、表層には下層に用いたポリエステル樹脂を用いて表層6 $\mu$ m、下層26 $\mu$ mの2層のキャストフィルムを作製した。

【0043】実施例2～12、比較例1～3については、これら作製したキャストフィルムを、TFS鋼板（板厚0.18mm、金属クロム量120mg/m<sup>2</sup>、クロム水和酸化物量15mg/m<sup>2</sup>）の両面に熱ラミネ

ートし、ただちに水冷することにより樹脂被覆金属板を得た。この時、ラミネート前の金属板の温度は、ポリエステル樹脂の融点より15℃高く設定した。また、ラミネートロール温度は150℃、通板速度は40m/min. でラミネートを行った。

【0044】実施例13については、板厚0.24mmのアルミニウム合金板（A3004H39材）を用いた以外は、実施例2～12、比較例1～3と同様に樹脂被覆金属板を得た。実施例14については、板厚0.25mmのアルミニウム合金（A5052H38材）を用いた以外は、実施例2～12、比較例1～3と同様に樹脂被覆金属板を得た。実施例1については、250℃に加熱したTFS鋼板（板厚0.18mm、金属クロム量120mg/m<sup>2</sup>、クロム水和酸化物量15mg/m<sup>2</sup>）上に、表3に示した組成の樹脂をドライブレンドして押出コート設備を備えたφ65mm押出機に供給し、外面側として、厚さ20 $\mu$ mとなるように熔融押出を行いTFS片面側にコーティングした。次いで、内面側として、同じ樹脂成分を押出コート設備を備えたφ65mm押出機に供給した後、板温度を樹脂の融点より30℃低い温度に加熱し、厚さ30 $\mu$ mとなるように熔融押出を行い、もう一方の面にコーティングし樹脂被覆金属板を得た。

【0045】評価方法は以下の通りである。

〔熔融粘度〕樹脂被覆金属板より金属を溶解してフィルムを単離し、その後少なくとも24時間真空乾燥を行い、サンプルとした。熔融粘度はキャピログラフ（東洋精機（株）製）を用いて260℃、122sec<sup>-1</sup>で測定した。

【0046】〔IV（固有粘度）〕樹脂被覆金属板より金属を溶解してフィルムを単離し、その後少なくとも24時間真空乾燥を行ったサンプルを200±0.2mg秤量した後、フェノール：1，1，2，2-テトラクロロエタン=1：1（重量比）の混合溶媒20mlに加え、130℃の油浴中で攪拌しながら約30分で溶解し、室温まで放冷する。その後室温になった溶液をガラスフィルターを通して30±0.1℃恒温水槽中に固定したウベローデ型粘度計に充填し、温度が安定したところで落下時間を3回測定する。上記方法にて計測した結果を以下の式に代入し、計算した結果をIV（固有粘度）とした。

【数1】

$$[\eta] = \frac{-1 + \sqrt{1 + 4k'\eta_{sp}}}{2k'C} \quad \eta_{sp} = \frac{\tau - \tau_0}{\tau_0}$$

ここで、

$[\eta]$	:	IV (固有粘度: dl/g)
$\eta_{sp}$	:	比粘度
$k'$	:	ハギンスの恒数 (=0.33)
$C$	:	濃度 (g/dl)
$\tau$	:	溶液の落下時間(sec)
$\tau_0$	:	溶媒の落下時間(sec)

【0047】[分散粒径] 樹脂被覆金属板より金属を溶解してフィルムを単離し、その後少なくとも24時間真空乾燥を行ったサンプルをキシレン(温度60℃)中に1分間浸漬した後、大気中にて乾燥したフィルム表面を走査電子顕微鏡により観察した。粒径は写真中の粒の面積を測定し、その面積の真円相当径を少なくとも100以上の任意の粒について算出した結果を平均したものと

した。  
【0048】[製膜性] キャストフィルム製膜後フィルム(15cm四方)上のブツ及びコゲの数を計測し、製膜性を評価した。

評価結果は ○: ブツ及びコゲの数<100  
×: ブツ及びコゲの数>100、  
で示し表3にまとめた。

【0049】[平板デントERV] 樹脂被覆金属板を、5℃、湿潤下にて、厚み3mm、硬度50°のシリコンゴムに評価すべき被覆面を接触させて、金属板をはさんだ反対側に直径5/8インチの鋼球を置き、1kgのおもりを40mmから落下させて衝撃張り出し加工を行った。その後、衝撃加工部の樹脂被覆の割れの程度を加工部に6.00Vの電圧をかけたときの電流値で評価した。

【0050】[レトルト耐食性] 95℃で蒸留水を充填後、135℃30分のレトルト処理を行い、室温に戻し蒸留水を抜き取り、評価が金属缶である場合は缶内面、蓋である場合は蓋内面の腐食状態を観察した。

評価結果は、○: 腐食が全く認められない。  
×: 腐食等の異常が認められる、  
で示し表3にまとめた。

【0051】[缶デント試験] レトルト耐食性試験と同様な手順でレトルト処理を行った後、37℃の保温庫内にて1ヶ月間経時した缶に対して、側壁に直径5/8インチの鋼球を置き、1kgのおもりを40mmから落下させて衝撃張り出し加工を行った。加工後蒸留水を抜き取り、その後、衝撃加工部の樹脂被覆の割れの程度を加工部に6.00Vの電圧をかけたときの電流値で評価した。

\*【0052】<実施例1~12>作製した樹脂被覆金属板を平板デントERV試験に供した。その結果を表3にまとめた。どの樹脂被覆金属板も耐デント性に優れたものであった。これらの樹脂被覆金属板にワックス系潤滑剤を塗布し、直径140mmの円盤を打ち抜き、絞り加工を行い、絞りカップを得た。次いでこの絞りカップに2度の曲げ伸ばし・しごき加工を行い、シームレスカップを得た。このシームレスカップの諸特性は以下の通りであった。

カップ径: 52mm

カップ高さ: 141mm

素板厚に対する缶壁部の厚み37%

素板厚に対するフランジ部に対応する部分の厚み69%

このシームレスカップを、常法に従い底成形を行い、220℃にて熱処理を行った後、カップを放冷後、開口端縁部のトリミング加工、曲面印刷および焼き付け乾燥、

ネック加工、フランジ加工、を行って、内容量250ml用のシームレス缶を得た。成形上、問題はなかった。

次いで、蒸留水充填によるレトルト処理試験及び缶デント試験に供した。表3に示したように、レトルト試験による腐食の発生は認められず、また、缶デント試験の結果も良好であった。これらの結果より、ここで得られたシームレス缶は、飲料保存用に優れたものであると評価された。

【0053】<実施例13>作製した樹脂被覆金属板を平板デントERV試験に供した。その結果を表3にまとめた。耐デント性に優れたものであった。この樹脂被覆金属板にワックス系潤滑剤を塗布し、直径154mmの円盤を打ち抜き、絞り加工を行い絞りカップを得た。次いでこの絞りカップに2度の曲げ伸ばし・しごき加工を行い、シームレスカップを得た。このシームレスカップの諸特性は以下の通りであった。

カップ径: 66mm  
カップ高さ: 127mm  
素板厚に対する缶壁部の厚み45%  
素板厚に対するフランジ部に対応する部分の厚み77%

\*50 このシームレスカップを、常法に従い底成形を行い、2

20℃にて熱処理を行った後、カップを放冷後、開口端縁部のトリミング加工、曲面印刷および焼き付け乾燥、ネック加工、フランジ加工、を行って内容量350ml用のシームレス缶を得た。成形上、問題はなかった。次いで、蒸留水充填によるレトルト処理試験及び缶デント試験に供した。表3に示したように、レトルト試験による腐食の発生は認められず、また、缶デント試験の結果も良好であった。これらの結果より、ここで得られたシームレス缶は、飲料保存用に優れたものであると評価された。

【0054】＜実施例14＞作製した樹脂被覆金属板を平板デントERV試験に供した。その結果を表3にまとめた。耐デント性に優れたものであった。次いで、樹脂被覆金属板を、樹脂被覆面が蓋の内面側となるように直径68.7mmの蓋を打ち抜き、次いで蓋の外面側にパーシャル開口型のスコア加工（幅22mm、スコア残厚110μm、スコア幅20μm）、リベット加工ならびに開封用タブの取り付けを行い、SOT蓋の作製を行った。成形上、問題はなかった。次いで、作製したSOT\*

ポリエステル樹脂

組成名	固有粘度	共重合成分	共重合割合 (mol%)
A	0.58	無し	0
B	0.72	無し	0
C	0.85	無し	0
D	0.90	イソフタル酸	5
E	0.90	イソフタル酸	15
F	1.55	無し	0

【0058】

【表2】

アイオノマー樹脂

組成名	メルトフローレート	融点
A	0.9	88
B	5.0	91
C	5.0	95
D	14.0	90

\*蓋を用い、蒸留水充填によるレトルト処理試験に供した。レトルト試験による腐食の発生は認められず、金属缶用の蓋として優れたものであると評価された。

【0055】＜比較例1～3＞作製した樹脂被覆金属板を平板デントERV試験、密着性試験に供した。その結果を表3にまとめた。実施例に比較し、耐デント性は劣るものであった。また、この樹脂被覆金属板を用いて、実施例1～12と同様の条件にて、シームレス缶を作製した。成形上、問題はなかった。次いで、蒸留水充填によるレトルト処理試験及び缶デント試験に供した。表3に示したように、レトルト試験による腐食の発生が認められ、また、缶デント試験の結果も劣っていた。これらの結果より、ここで得られたシームレス缶は、飲料保存用に適さないものであると評価された。

【0056】＜比較例4＞表3に示すような樹脂の製膜を試みたところ、フィルム中に多数の穴が開いたためその後の評価は行わなかった。

【0057】

【表1】

※【0059】

【表3】

30

※  
被覆樹脂

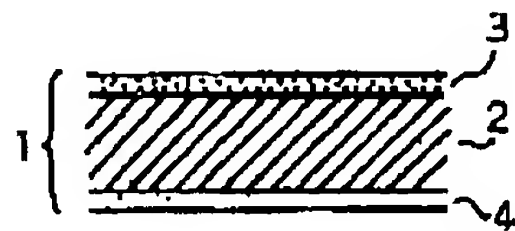
	ポリエステル	アイオノマー		IV (dl/g)	溶解粘度 (poise)	分散粒径 (μm)	耐腐性	平板 デント (mA)	耐レトルト性	缶 デント (mA)	備考
		種類	添加量 (重量%)								
実施例1	D	A	15	0.82	6100	0.8	○	<0.1	○	0.1	ダイレクト
実施例2	D	B	15	0.80	6200	0.7	○	<0.1	○	0.1	トコフェロール 1wt%添加
実施例3	D	B	15	0.81	6100	0.8	○	<0.1	○	0.1	ノボラック 1wt%添加
実施例4	D	D	10	0.80	6500	0.8	○	0.2	○	0.3	
実施例5	C	B	15	0.75	5100	1.1	○	0.1	○	0.2	2層
実施例6	C	B	10	0.78	5800	1.0	○	0.2	○	0.3	
実施例7	C	A	20	0.78	6000	0.6	○	0.1	○	0.1	
実施例8	C	C	10	0.78	5000	1.8	○	0.3	○	0.3	
実施例9	C	D	10	0.74	4700	2.0	○	0.7	○	0.7	
実施例10	B	A	15	0.75	4500	1.8	○	0.6	○	0.7	
実施例11	B	B	15	0.70	4500	2.0	○	0.7	○	0.9	
実施例12	B	C	15	0.68	3800	3.1	○	0.9	○	1.0	
実施例13	D	B	20	0.80	5000	1.2	○	<0.1	...	...	A1 (#3000)
実施例14	D	B	20	0.77	4800	1.3	○	<0.1	...	...	A1 (#5000)
比較例1	A	A	5	0.55	1700	5.8	×	2.3	×	3.3	
比較例2	A	D	15	0.58	1500	8.7	×	8.1	×	8.7	
比較例3	B	...	0	0.89	4300	...	×	8.5	×	5.1	
比較例4	C	D	30	...	...	...	...	...	...	...	フィルム穴開き
比較例5	F	—	0	...	...	...	...	...	...	...	押出し機トルクオーバー

【0060】

★50★【発明の効果】本発明によれば、金属板と金属板表面に

施されたアイオノマーブレンド熱可塑性ポリエステル  
の被覆層とから成る樹脂被覆金属板において、前記被覆層  
の温度260℃及び剪断速度122sec<sup>-1</sup>における  
熔融粘度が2000~10000センチポイズであり、  
被覆層中の熱可塑性ポリエステルの固有粘度(IV)が  
0.6~1.5の範囲であり、且つ前記被覆層中でアイ  
オノマー樹脂が平均粒径が5μm以下の分散相として存  
在していることにより、耐衝撃性(特に耐デント性)、  
密着性、フレーバー性という缶性能を満足し得ると共  
に、汎用ポリエステル樹脂を用いることによりコストダ

【図1】



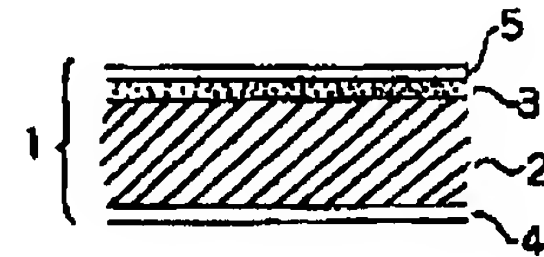
ウンを図ることが可能である樹脂被覆金属板、樹脂被覆  
金属缶及び金属蓋を提供できた。また本発明の樹脂被覆  
金属板は、高速生産に対応できる加工性や製膜性に優れ  
ていると共に、レトルト殺菌後の耐衝撃性、耐食性にも  
優れている。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の樹脂被覆金属板の断面構造の一例を示  
す図である。

【図2】本発明の樹脂被覆金属板の断面構造の他の例を  
示す図である。

【図2】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>  
C08L 61:10)

識別記号

FI  
C08L 61:10)

テーム(参考)

(72)発明者 諸藤 明彦  
神奈川県横浜市旭区今宿東町1638-1

Fターム(参考) 4F100 AA22 AB01A AB03 AB10  
AB31 AH07B AH07C AK33B  
AK33C AK41B AK41C AK42  
AK42J AK70B AK70C AL01  
AL05B AL05C BA02 BA03  
BA04 BA06 BA07 BA10B  
BA10C BA13 DA01 DE01B  
DE01C EH23 EJ69 GB16  
GB18 GB23 JA06B JA06C  
JB02 JB16B JB16C JK06  
JK10 JL01 JL02 YY00B  
YY00C  
4J002 BB232 CC043 CF061 EL096  
GJ00



## CLAIMS [Claim(s)]

[Claim 1] Resin cladding which the temperature of 260 degrees C of said enveloping layer and the melt viscosity in shear rate 122sec-1 are 2000 to 10000 centipoises, and the range of the intrinsic viscosity (IV) of the thermoplastic polyester in an enveloping layer is 0.6-1.5 in the resin cladding which consists of a metal plate and the enveloping layer of the ionomer blend thermoplastic polyester given to the metal plate front face, and is characterized by the mean particle diameter of ionomer resin existing as a dispersed phase 5 micrometers or less in said enveloping layer.

[Claim 2] Resin cladding according to claim 1 characterized by being ionomer resin with which the ionomer resin in an enveloping layer contains zinc as a metal kind.

[Claim 3] Resin cladding according to claim 1 or 2 characterized by the thermoplastic polyester (A) and ionomer resin (B) in an enveloping layer containing by the weight ratio of A:B=99:1 thru/or 75:25.

[Claim 4] Resin cladding given in claim 1 thru/or any of 3 they are. [ which is characterized by blending the novolak resin of a bifunctional phenol into an enveloping layer ]

[Claim 5] Resin cladding given in claim 1 thru/or any of 3 they are. [ which is characterized by blending a tocopherol thru/or its derivative into an enveloping layer ]

[Claim 6] The resin covering metal can which carries out cover-printing shaping and is characterized by draw forming, bending stretch forming, or changing so that said enveloping layer may serve as a can inside in a resin covering plate given in any [ claim 1 thru/or ] of 5 they are.

[Claim 7] The resin covering metal can top characterized by fabricating and changing so that said enveloping layer may become a can inside side about resin cladding given in any [ claim 1 thru/or ] of 5 they are.

[Translation done.]

## \* NOTICES \*

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

## DETAILED DESCRIPTION [Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to resin cladding excellent in the shock resistance and corrosion resistance after workability or retorting, the can formed from this resin cladding, and a can top while it is more excellent in shock resistance (especially dent-proof nature) and film production nature about resin cladding, the can, and the lid at the detail.

[0002]

[Description of the Prior Art] Although the side face non-joint can (seamless can) be fabricate in the resin cladding which gave organic covering beforehand to the metal material by spinning and \*\*\*\*\* which bend and lengthen and be give to processing (stretch processing) or ironing, inside organic covering will tend to receive damage by the tool in the above-mentioned processing process, metal exposure actual in the damage section of such covering or potential will be generate, and the metal elution and the corrosion from this part will be generate. Moreover, although plastic flow which a dimension increases in the height direction of a can, and a dimension reduces to the hoop direction of a can is produced in manufacture of a seamless can While the adhesion force of a surface of metal and organic covering declines on the occasion of this plastic flow When the inclination for both adhesion force to decline with time by residual distortion under organic covering etc. is also accepted, and such an inclination is filled up with the contents for canning between heat or it heat-sterilizes canning at low temperature thru/or an elevated temperature, it becomes remarkable especially.

[0003] There are some which are called dent-proof nature as practical shock resistance required of an actual canned product. That this falls a canned product, or canned products collide

mutually, and the adhesion and the coverage of covering are kept perfect in addition also when the depression called a dent to a canned product is generated is the property of being required. That is, when covering exfoliates in a denting test or a pinhole and a crack go into covering, metal elution, leakage by pitting, etc. are produced from this part, and the problem of losing the shelf life of contents is produced. Generally, in the case of polyester excellent in contents-proof physical properties, the property of absorbing the impact in the case of a denting test generally, or making it ease is missing, and grant of these properties serves as an important technical problem.

[0004] Moreover, although it excelled also in the barrier nature to a corrosive component and workability was also excellent in the seamless can using the laminate material which carried out the laminating of the film of polyethylene terephthalate, or polyethylene terephthalate/isophthalate as organic covering, when the passage of time of the contents was filled up with and carried out to the container after processing, there was a problem that the shock resistance of a can covering film fell remarkably.

[0005] As what solves such a problem, to JP,7-195617,A When it is guided to both sides or one side of a metal plate from dicarboxylic acid and a dihydroxy compound and a dicarboxylic acid component is made into 100-mol %, A dicarboxylic acid component consists of 50-95 mol % of terephthalic acids, and isophthalic acid and/or 50-5 mol % of orthochromatic phthalic acids. The resin cladding which prepared the coat of the resin constituent which consists of the saturated polyester resin 75 which is the compound with which a dihydroxy component uses ethylene glycol as a principal component - 95 weight sections, and ionomer resin 1 - 25 weight sections is indicated.

[0006]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] In the above-mentioned resin cladding, it was what has good flavor nature, holding the shock resistance and adhesion which were excellent to some extent. However, with the above-mentioned conventional technique, since especially isophthalic acid is comparatively expensive, also when it had to prepare specific polyester resin, and cheap general-purpose polyester resin is used, advanced shock resistance and adhesion, and a list are expected to have flavor nature. Moreover, if ionomer resin is blended to general-purpose polyester resin, the new technical technical problem that BUTSU by condensation of ionomer resin occurs will arise.

[0007] Moreover, much more improvement in the adhesion to the metal base of a resin enveloping layer and much more improvement in workability which can respond to high-speed canning are called for. Furthermore, the improvement in highly humid [ contents / an acid strong corrosive thing also bears retort sterilization and the subsequent passage of time ]-proof thermal one, the shock-proof improvement after retort sterilization, and the corrosion resistance improvement after getting retort sterilization and an impact have also been an important technical technical problem.

[0008] Therefore, even if it can use general-purpose polyester resin and does not use a primer further, it is offering the resin cladding which can aim at a cost cut, a resin covering metal can, and a metal lid by having an adhesive property, while the film production nature of the purpose of this invention of resin cladding improves, it is excellent in workability and may satisfy the can engine performance of shock resistance (dent-proof nature), adhesion, and flavor nature. Moreover, other purposes of this invention are offering resin cladding excellent in the workability which can respond to high-speed production, the shock resistance after retort sterilization, and corrosion resistance. The purpose of further others of this invention is offering a metal can and a can top equipped with these properties.

[0009]

[Means for Solving the Problem] According to this invention, in the resin cladding which consists of a metal plate and the enveloping layer of the ionomer blend thermoplastic polyester given to the metal plate front face, the resin cladding which the temperature of 260 degrees C of said enveloping layer and the melt viscosity in shear rate 122sec-1 are 2000 to 10000 centipoises, and the range of the intrinsic viscosity (IV) of the thermoplastic polyester in an enveloping layer is 0.6-1.5, and is characterized by the mean particle diameter of ionomer resin existing as a dispersed phase 5 micrometers or less in said enveloping layer is offered. According to this invention, draw forming or draw forming, bending stretch forming, or the resin covering metal can that carries out cover-printing shaping and changes is offered again so that said enveloping layer may become a can inside side about the above-mentioned resin cladding. According to this invention, the resin covering metal can top which fabricates and becomes further again so that said enveloping layer may become a can inside side about the above-mentioned resin cladding is offered.

[0010] In the resin covering plate of this invention, blending [ the novolak resin of a bifunctional phenol or a tocopherol, and its derivative ]-into being [ it / ionomer resin with

which the ionomer resin in (1) enveloping layer contains zinc as a metal kind ], and containing [ the above-mentioned thermoplastic polyester (A) and ionomer resin (B) in (2) enveloping layers ]-by weight ratio of A:B=99:1 thru/or 75:25 (3) enveloping layer \*\* is desirable.

[0011]

[Embodiment of the Invention] In this invention, melt viscosity [ in / in a resin enveloping layer / the temperature of 260 degrees C and shear rate 122sec-1 ] is 2000 to 10000 centipoise, and the range of the intrinsic viscosity (IV) of the thermoplastic polyester in an enveloping layer is 0.6-1.5, and it is the important description that ionomer resin exists as a dispersed phase with a mean particle diameter of 5 micrometers or less in said enveloping layer.

[0012] Ionomer resin is condensed in polyester resin, without dissolving with thermoplastic polyester resin, and it is discovered by covering resin, without spoiling the outstanding description of the tough nature and abrasion resistance which ionomer resin has when mean particle diameter exists as a dispersed phase 5 micrometers or less. Therefore, also when general-purpose polyester resin is combined as a matrix, it becomes possible to give shock resistance (especially dent-proof nature), adhesion, and corrosion resistance to matrix slack general-purpose polyester resin. In this invention, although this invention person etc. finds out by experiment etc. and, as for the particle size of the dispersed phase of ionomer resin participating in dent-proof nature, the reason is not clear, it is clear from the result of the example mentioned later. That is, it is clear that the above-mentioned average current value is notably inferior in about 3.0mA and dent-proof nature to the average current value by the monotonous dent which shows dent-proof nature in the case (examples 1-14) where the mean diameter of a dispersed phase is smaller than 5 micrometers being about 0.3mA when a mean diameter is larger than 5 micrometers (examples 1 and 2 of a comparison).

[0013] Moreover, in order to set mean particle diameter of the dispersed phase of ionomer resin to 5 micrometers or less, it is important the range of 0.6-1.5 and that the intrinsic viscosity (IV) of the thermoplastic polyester in an enveloping layer is especially in the range of 0.65-1.2. That is, if intrinsic viscosity is smaller than the above-mentioned range, effectiveness, dent-proof nature, etc. which are obtained by ionomer resin not being distributed by homogeneity in polyester, but distributed particle size becoming larger than the above-mentioned range, and distributing ionomer resin in an enveloping layer when intrinsic viscosity is larger than the above-mentioned range will not fully be obtained. Moreover, especially the thing that intrinsic viscosity is in the above-mentioned range is important when raising the corrosion resistance after retort sterilization. Namely, although the cause by which polyester, such as polyethylene terephthalate, deteriorates by the elevated-temperature moist heat treatment after a retort is because heat crystallization is also promoted [ that the degradation reaction by hydrolysis of polyester arises under these conditions, and ] by reduction in molecular weight By making intrinsic viscosity of the thermoplastic polyester resin in an enveloping layer into the above-mentioned range, it becomes possible to raise the barrier nature and the mechanical property over a corrosion component behind a retort, and to raise the corrosion resistance behind a retort (retort-proof nature).

[0014] Furthermore, in order to set mean particle diameter of the dispersed phase of ionomer resin to 5 micrometers or less, the temperature of 260 degrees C of an enveloping layer and the melt viscosity in shear rate 122sec-1 are important also for being in the range which is 3000 to 8000 centipoise especially 2000 to 10000 centipoise. That is, kneading of resin is inadequate, and ionomer resin is not distributed by homogeneity, but distributed particle size becomes large too much, and when melt viscosity is larger than the above-mentioned range, it comes to be inferior to an extrusion property, when melt viscosity is smaller than the above-mentioned range. Moreover, it is important that melt viscosity is in the above-mentioned range, also when preventing generating of workability, dent-proof nature and film production nature, especially BUTSU. That is, when melt viscosity is smaller than the above-mentioned range, it comes to be inferior to film production nature with generating of BUTSU, and still more sufficient dent-proof nature cannot be obtained, and when melt viscosity is larger than the above-mentioned range, it comes to be inferior to workability.

[0015] (Ionomer resin) Ionomer resin is the ionicity salt by which a part or all of a carboxyl group in the copolymer of ethylene and alpha and beta-unsaturated carboxylic acid was neutralized with the metal cation, and extent of neutralization, i.e., ion concentration, has affected the physical property. Generally, the melt flow rate (only henceforth MFR) of ionomer resin is influenced by ion concentration, when ion concentration is large, MFR is small, and the melting point is influenced by carboxyl group concentration, and the melting point also becomes small, so that carboxyl group concentration is large. Therefore, as ionomer resin used for this invention, although not limited to this, of course, it is desirable that it is what that of is in the range of 5g / 10min thru/or 0.5g / 10min especially, and has MFR in 15g / range 100 degrees C or less of whose melting points are 97 degrees C thru/or especially 80



degrees C. [ 10 or less ]

[0016] As alpha which constitutes ionomer resin, and beta-unsaturated carboxylic acid, an acrylic acid, a methacrylic acid, a maleic acid, an itaconic acid, a maleic anhydride, maleic-acid monomethyl ester, maleic-acid monomethyl ester, etc. can be mentioned to the unsaturated carboxylic acid of carbon numbers 3-8, and a concrete target. Especially, as a suitable base polymer, an ethylene-(meta) acrylic-acid copolymer and an ethylene-(meta) acrylic ester-(meta) acrylic-acid copolymer can be mentioned. Moreover, as a metal ion which neutralizes the carboxyl group in the copolymer of such ethylene and alpha and beta-unsaturated carboxylic acid, although Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Li<sup>+</sup>, Zn<sup>+</sup>, Z<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, calcium<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>, nickel<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, etc. can be mentioned Especially in this invention, it can use suitably from what is neutralized with zinc having large extent of bridge formation, and there being little humidity sensitivity. Moreover, a part of carboxyl group of the remainder which is not neutralized with a metal ion may be esterified with lower alcohol.

[0017] Although it is the important description especially in this invention that 5 micrometers or less of ionomer resin exist in matrix slack polyester resin as a dispersed phase of the mean particle diameter of the range of 0.1 thru/or 3.0 micrometers as mentioned above If the ionomer resin currently distributed in polyester is dissolved with solvents, such as a xylene, since the marks after ionomer elution can observe the particle size of this ionomer resin under a microscope By measuring the diameter of these marks, the particle size of the dispersed phase of ionomer resin can be measured.

[0018] As for ionomer resin (B), it is desirable to be blended with thermoplastic polyester (A) by the weight ratio of A:B=99:1 thru/or 75:25 especially 90:10 thru/or 80:20. If there is less ionomer resin than the above-mentioned range, sufficient improvement in shock resistance (dent-proof nature) and adhesion cannot be aimed at, and there is a possibility that a hole may open on a film when it considers as an enveloping layer if there is more ionomer resin than the above-mentioned range, and it comes to be inferior to film production nature. Moreover, the outstanding properties, such as workability which polyester resin has, and corrosion resistance, come to be inferior as compared with the case where it is in the above-mentioned range.

[0019] It is preferably desirable to contain preferably the configuration unit guided from 85-96-mol % and unsaturated carboxylic acid in % of the amount of 4-15 mols 1-20-mol% 80-99-mol% in the configuration unit to which the ionomer resin used for this invention is guided from ethylene.

[0020] (Polyester resin) The polyester resin used for this invention has the intrinsic viscosity of the range of 0.6-1.5 in an enveloping layer, and if the temperature of 260 degrees C and the melt viscosity in shear rate 122sec-1 serve as range which is 2000 to 10000 centipoise in the condition of the enveloping layer blended with ionomer resin, well-known general-purpose ethylene system polyester can be conventionally used for it. Specifically, it is desirable that especially 80% or more is a terephthalic acid, and is [ of a dicarboxylic acid component ] ethylene terephthalate system polyester of a diol component especially whose 80% or more is ethylene glycol 50% or more 50% or more. As for this polyester, gay polyester or copolymerized polyester may also be two or more sorts of these blend objects.

[0021] As carboxylic-acid components other than a terephthalic acid, isophthalic acid, naphthalene dicarboxylic acid, a p-beta-oxyethoxy benzoic acid, a biphenyl -4, 4'-dicarboxylic acid, JIFENOKISHI ethane -4, 4'-dicarboxylic acid, 5-sodium sulfoisophtharate, a hexahydro terephthalic acid, an adipic acid, a sebacic acid, trimellitic acid, pyromellitic acid, etc. can be mentioned.

[0022] As diol components other than ethylene glycol, a xylene glycol, a diethylene glycol, triethylene glycol, cyclohexane dimethanol, the ethyleneoxide addition product of bisphenol A, glycerol, trimethylol propane, pentaerythritol, dipentaerythritol, sorbitan, etc. can be mentioned to 1,4-butanediol, propylene glycol, neopentyl glycol, 1, and 6-.

[0023] It is desirable the range of 0.7-1.5 and that this thermoplastic polyester resin has the intrinsic viscosity measured using the phenol / tetrachloroethane mixed solvent especially in the range of 0.8-1.2 in that pellet condition. Furthermore, especially a glass transition point is desirable when that it is the range of 60 degrees C - 90 degrees C prevents 50 degrees C or more of elution of the oligomer component to contents. The intrinsic viscosity of polyester resin falls in a resin cladding production process. In this invention, it is required to maintain the condition e intrinsic viscosity of resin cladding at the range of 0.6-1.5. In addition, the intrinsic viscosity of polyester resin after thermoplastic polyester resin was formed as an enveloping layer on the metal plate can measure the intrinsic viscosity of the polyester resin in an enveloping layer by removing an enveloping layer from resin cladding, filtering this, after melting a part for polyester resin with solvents, such as a phenol / tetrachloroethane mixed solvent, and measuring intrinsic viscosity about this filtrate.



Printed: Monday, February 21, 2005 7:51:10 PM

[0024] In addition, in this invention, especially the thing for which the novolak resin of a bifunctional phenol or TOKOFE Norian thru/or its derivative are blended into the enveloping layer is desirable. Also after the novolak resin of a bifunctional phenol or a tocopherol thru/or its derivative receive mechanical processing and heat treatment severe as a modifier of polyester resin so that it may mention later, it excels also in the elevated-temperature-proof hygrothermality which maintains the outstanding adhesion of a film and corrosion resistance, and bears the passage of time in the high-humidity/temperature after retort sterilization.

[0025] (Novolak resin of a bifunctional phenol) In this invention, especially the thing for which the novolak resin (novolak mold phenol resin) of a bifunctional phenol is blended as a modifier of resin is desirable. The polyester film which blended novolak mold phenol resin is maintaining the outstanding adhesion of a film and corrosion resistance, also after receiving severe mechanical processing and severe heat treatment. Moreover, it excels also in the elevated-temperature-proof hygrothermality which bears the passage of time in the high-humidity/temperature after retort sterilization. Although it is because heat crystallization is also promoted [ that the degradation reaction by hydrolysis of polyester arises under these conditions, and ] by reduction in molecular weight as the cause by which polyester, such as polyethylene terephthalate, deteriorated by the elevated-temperature moist heat treatment after a retort was mentioned above, by blending a small amount of phenol resin into polyester, the degradation by hydrolysis of polyester is controlled and the degradation inclination of a resin enveloping layer is controlled notably.

[0026] The novolak mold phenol resin used for this invention is obtained by making a well-known approach, i.e., phenols and formaldehyde, or its functional derivative react to the bottom of existence of an acid catalyst and water in itself. Especially as phenols to be used, although not limited, they are monocycle univalent phenols, especially the following formula (1).

[Formula 1]

ID=000002

R1 is a hydrogen atom, a with a carbon number of four or less alkyl group, or an alkoxy group among a formula, two of three R1 are a hydrogen atom, and one piece shall be an alkyl group or an alkoxy group, and R is a hydrogen atom or a with a carbon number of four or less alkyl group. What comes out and makes a subject one sort of 2 functionality phenols, such as 2 functionality phenol expressed, for example, o-cresol, p-cresol, p-tert butylphenol, p-phenylphenol, p-ethylphenol, 2, 3-xyleneol, 2, and 5-xyleneol, or two sorts or more is suitable.

[0027] What can generally obtain the formaldehyde used for a reaction as a formalin solution is used, and, on the other hand, a paraformaldehyde, a trioxane, etc. are mentioned as a functional derivative of formaldehyde.

[0028] As an acid catalyst, a hydrochloric acid, a sulfuric acid, a phosphoric acid, toluenesulfonic acid, oxalic acid, a lactic acid, etc. are used. Especially a limit may not be in the amount of the formaldehyde used to phenols, and it can use by the quantitative ratio currently conventionally used for manufacture of novolak resin, for example, you may be the quantitative ratio which are per [ 0.8 ] one mol of phenols thru/or one mol. The resin which the reaction was performed by generally heating the system of reaction under a ring current, and was generated processes dehydration, neutralization, washing, purification, etc., and collects them as a solid pitch. In this invention, it is desirable to blend the above-mentioned phenol resin 25% of the weight per [ 0.05 ] 100 % of the weight of polyester thru/or at a rate used as 0.1 thru/or especially 15 % of the weight. When elevated-temperature-proof hygrothermality and a shock-proof improvement are inadequate and it exceeds the above-mentioned range on the other hand as compared with the case where it is in above-mentioned within the limits when the blend ratio of phenol resin is less than the above-mentioned range, there is an inclination for flavor nature to fall.

[0029] (A tocopherol thru/or its derivative) The tocopherol (vitamin E) used for this invention is the following general formula (2).

[Formula 2]

ID=000003

It is come out and expressed and delta-tocopherol of the gamma-tocopherol of the beta-tocopherol of the alpha-tocopherol of  $R1=R2=R3=CH3$ ,  $R1=R3=CH3$ , and  $R2=H$ ,  $R2=R3=CH3$ , and  $R1=H$ ,  $R3=CH3$ , and  $R1=R2=H$  etc. can be mentioned in the above-mentioned formula (2).

[0030] In this invention, it is required per [ 0.05 ] 100 % of the weight of polyester thru/or to make a tocopherol thru/or its derivative contain at 0.1 thru/or 2% of the weight of a rate preferably especially 3% of the weight. The effectiveness which was [ hygrothermality / the adhesion acquired with a tocopherol thru/or its derivative, corrosion resistance, /

elevated-temperature-proof ] excellent when fewer than the above-mentioned range cannot fully be discovered, and if [ than the above-mentioned range ] more, gelation of polyester will be produced, the smooth nature of a coat will be lost, and there is an inclination for shaping to a can or a can top to become difficult.

[0031] Moreover, into the enveloping layer of this invention, pigments, such as anti blocking agents, such as the well-known compounding agent for films, for example, amorphous silica etc., and a titanium dioxide, various antistatic agents, lubricant, an antioxidant, etc. can be blended by well-known formula in itself.

[0032] What is necessary is just to knead with the extruder of one shaft or two shafts, a kneader, a Banbury mixer, etc. that what is necessary is for dryblend and a melt blend to be able to perform the blend with modifier components, such as phenol resin and a tocopherol, according to the description of ionomer resin etc., and to mix resin by the blender, the Henschel mixer, a super mixer, etc., and just to supply the hopper of a direct extrusion machine further polyester resin, ionomer resin, or when it is the former in the case of the latter. As for polyester, ionomer resin, etc., in any [ these ] case, finally, a blend will be performed by the temperature more than the melting temperature of polyester. Moreover, the masterbatch which contains ionomer resin etc. by high concentration comparatively can be manufactured, and this masterbatch can also be blended in polyester.

[0033] The enveloping layer which blended polyester resin, ionomer resin, etc. needs to be kneaded by the above-mentioned approach so that 260 degrees C and the melt viscosity in shear rate 122sec-1 may serve as range which is 3000 to 8000 centipoise especially 2000 to 10000 centipoise. It becomes especially important to blend so that the melt viscosity of an enveloping layer may become the above-mentioned range, in order to maintain the intrinsic viscosity of the thermoplastic polyester resin in an enveloping layer in the range of 0.6-1.5 since a viscosity down becomes remarkable by the pyrolysis so that it kneads in thermoplastic polyester resin, and to be 5 micrometers or less in mean particle diameter about ionomer resin and to distribute homogeneity in matrix slack thermoplastic polyester resin moreover.

[0034] (Metal plate) As a metal plate used for this invention, light metal plates, such as various surface treated steel sheets and aluminum, are used. As a surface treated steel sheet, after annealing a steel plate a cold press total, it can cold-roll secondarily, and a kind of surface treatment, such as galvanization, tinning, nickel plating, electrolysis chromate treatment, and chromate treatment, or the thing performed two or more sorts can be used. Moreover, the aluminium coating steel plate which performed aluminum plating, aluminum rolling, etc. is used. Moreover, as a light metal plate, the aluminium alloy plate other than the so-called pure aluminium plate is used. The former board thickness of a metal plate is different with the application or size of a metaled class and a container, and, in the case of a surface treated steel sheet, in the case of 0.10 thru/or the thickness of 0.30mm, and a light metal plate, it is [ it is good to have 0.10 thru/or the thickness of 0.50mm generally, and ] good also in this to have 0.15 thru/or the thickness of 0.40mm.

[0035] (Resin cladding and its manufacture) The means of arbitration can perform formation of the polyester enveloping layer to a metal plate, for example, it can carry out by the extrusion coat method, the cast film heat pasting-up method, the biaxially oriented film heat pasting-up method, etc. While in the case of the extrusion coat method using the extruder corresponding to the class of layer of resin and carrying out extrusion of the polyester through a die, the extrusion coat of this is carried out to a metal base in the state of melting, and heat adhesion is carried out. Heat adhesion of the polyester constituent to a metal base is performed by the heating value which a melting polyester layer has, and the heating value which a metal plate has. the heating temperature of a metal plate -- general -- 90 -- or 290 degrees C especially of 100 thru/or the temperature of 280 degrees C is suitable.

[0036] Moreover, in the case of the manufacturing method using polyester film, it is obtained by fabricating by the T-die method or the inflation producing-film method on a film. The unstretched film by the cast fabricating method for having quenched the film extruded as a film can also be used, and the biaxially oriented film which is extension temperature and was manufactured in this film serial or by carrying out coincidence biaxial stretching and carrying out heat setting of the film after extension can also be used. In the resin cladding of this invention, although it is possible to paste up polyester film on a metal material, without preparing a primer layer between polyester film and a metal material, it is also possible not to except to prepare a primer layer, of course and to prepare adhesion primer layers, such as a phenol-epoxy system coating, by request.

[0037] The resin cladding of this invention is the description with important the ionomer blend polyester resin layer mentioned above to the surface of metal which becomes a metal plate front-face, especially container inside side being prepared, and, as for especially the thickness of an ionomer blend polyester resin layer, it is desirable 3 thru/or to be formed on



a surface of metal by 5 thru/or the thickness of 35 micrometers 40 micrometers.

[0038] Drawing 1 shows an example of the cross-section structure of the resin cladding of this invention, and this resin cladding 1 consists of the metal base 2 and the ionomer blend polyester resin layer 3 prepared in the side which becomes [ an inside and ] when it considered as a container. Although the enveloping layer 4 is formed also in the container external surface side of the metal base 2, even if the enveloping layer 4 by the side of this external surface consists of ionomer blend polyester resin, it may consist of the other polyester resin. Drawing 2 is the same as that of drawing 1 except having formed the polyester surface layer 5 in the ionomer blend polyester resin layer 3 and its top face at the side which touches a metal base at the side which shows other examples of the cross-section structure of the resin cladding of this invention, and serves as a container inside.

[0039] spinning although the resin covering metal can of [resin covering metal-can] this invention can carry out canning of the resin cladding mentioned above by the well-known fabricating method conventionally so that an ionomer blend polyester resin covering surface may become a can inside side, since it is desirable that it is a seamless can without especially a side-face joint, a diaphragm and deep drawing, and a diaphragm and ironing -- it extracts, bends and lengthens and is manufactured by means, such as processing and ironing. The side-attachment-wall section is based on drawing-redrawing processing of resin cladding, and it bends, and lengthens, or it is still more desirable 20 of the former thickness of resin cladding thru/or that thinning is carried out by ironing 95% so that it may become especially 30 thru/or 85% of thickness.

[0040] [Resin covering metal lid] The resin covering can top of this invention can be conventionally fabricated by the process of a well-known can top except fabricating the resin cladding mentioned above so that an ionomer blend polyester resin covering surface may become a can top inside side. Moreover, the configuration of a can top can also adopt the configuration where the easy opening end in which the score for forming opening for contents teeming and the tab for opening were formed is conventionally well-known.

[0041]

[Example] The following examples explain this invention.

[0042] About [production of resin cladding] examples 2-14, and the examples 1-5 of a comparison The polyester resin shown with becoming the presentation shown in Table 3 in Table 1 as the 1st component, The ionomer resin shown in Table 2 as the 2nd component was fed into the twin screw extruder, and melting kneading was carried out, and the film which cooled with the cooling roller what was extruded so that it might become 30 micrometers in thickness through T-die, and was obtained was rolled round, and it considered as the cast film. Under the present circumstances, temperature conditions selected the optimum-temperature conditions suitable for each resin. however -- an example 2 -- as the 3rd component -- a tocopherol -- 1wt% and an example 3 -- as the third component -- a novolak phenol -- 1wt% -- it added. Moreover, the resin shown in Table 3 using two sets of twin screw extruders and a two-layer T-die about the example 5 was used for the lower layer, and the two-layer cast film of 6 micrometers of surfaces and 26 micrometers of lower layers was produced using the polyester resin used for the lower layer on the surface.

[0043] About examples 2-12 and the examples 1-3 of a comparison, resin cladding was obtained by carrying out a heat lamination and carrying out water cooling of the these-produced cast film to both sides of a TFS steel plate (0.18mm of board thickness, amount of chromium metals 120 mg/m<sup>2</sup>, the amount of chromium hydration oxides of 15mg/m<sup>2</sup>) immediately. At this time, the temperature of the metal plate before a lamination was set up more highly 15 degrees C than the melting point of polyester resin. Moreover, in lamination roll temperature, 150 degrees C and a plate-leaping rate laminated by 40 m/min.

[0044] About the example 13, resin cladding was obtained like examples 2-12 and the examples 1-3 of a comparison except having used the aluminium alloy plate (A3004H39 material) of 0.24mm of board thickness. About the example 14, resin cladding was obtained like examples 2-12 and the examples 1-3 of a comparison except having used the aluminium alloy (A5052H38 material) of 0.25mm of board thickness. About the example 1, phi65mm extruder which carried out the dryblend of the resin of the presentation shown in Table 3, and was equipped with the extrusion coat facility on the TFS steel plate (0.18mm of board thickness, amount of chromium metals 120 mg/m<sup>2</sup>, amount of chromium hydration oxide 15 mg/m<sup>2</sup>) heated at 250 degrees C was supplied, as an external surface side, melting extrusion was performed and the TFS one side side was coated so that it might become 20 micrometers in thickness. Subsequently, after supplying the same resinous principle to phi65mm extruder equipped with the extrusion coat facility as an inside side, whenever [ board temperature ] was heated to temperature lower 30 degrees C than the melting point of resin, melting extrusion was performed so that it might become 30 micrometers in thickness, another field was coated, and resin cladding was obtained.

[0045] The evaluation approach is as follows.

From [melt viscosity] resin cladding, the metal was dissolved, the film was isolated, the vacuum drying was performed after that for at least 24 hours, and it considered as the sample. Melt viscosity was measured by 260 degrees C and 122sec-1 using the KYAPI log rough (Product made from an Oriental energy machine).

[0046] Phenol:1,1,2,2-tetrachloroethane after carrying out 200\*\*0.2mg weighing capacity of the sample which dissolved the metal, isolated the film and performed the vacuum drying after that from [IV (intrinsic viscosity)] resin cladding for at least 24 hours = in addition to 20ml of mixed solvents of 1:1 (weight ratio), it dissolves in about 30 minutes, agitating in a 130-degree C oil bath, and cools radiationally to a room temperature. The Ubbelohde viscometer fixed through the glass filter in 30 \*\*0.1-degree-C constant temperature bath is filled up with the solution which became a room temperature after that, and fall time amount is measured 3 times in the place by which temperature was stabilized. The result measured by the above-mentioned approach was substituted for the following formulas, and the calculated result was set to IV (intrinsic viscosity).

[Equation 1]

ID=000004

[0047] The film front face which dried the sample which dissolved the metal, isolated the film and performed the vacuum drying after that from [distributed particle-size] resin cladding for at least 24 hours in atmospheric air after being immersed for 1 minute into the xylene (temperature of 60 degrees C) was observed with the scanning electron microscope. Particle size should measure the area of the grain in a photograph, and should average the result of having computed the perfect circle nominal diameter of the area about the grain of at least 100 or more arbitration.

[0048] BUTSU on an after [ [film production nature] cast film film production ] film (15cm around) and the number of scorches were measured, and film production nature was evaluated. evaluation result 0 : Number <100x of BUTSU and a scorch : BUTSU and number >100 of a scorch -- it came out and collected into the example table 3.

[0049] The covering surface which should evaluate [monotonous dent ERV] resin cladding 5 degrees C and under humid to silicone rubber with a thickness [ of 3mm ] and a degree of hardness of 50 degrees was contacted, the shot with a diameter of 5/8 inch was put on the opposite side which sandwiched the metal plate, the 1kg dead weight was dropped from 40mm, and impact overhang processing was performed. Then, the current value when applying the electrical potential difference of 6.00V to the processing section estimated extent of the crack of resin covering of the impact processing section.

[0050] [Retort corrosion resistance] 135-degree-C retorting for 30 minutes was performed after being filled up with distilled water at 95 degrees C, it returned to the room temperature and distilled water was sampled, and when evaluation was a metal can and it was a can inside and a lid, the corroded condition of a lid inside was observed.

An evaluation result and 0: Corrosion is not accepted at all.

x: -- abnormalities, such as corrosion, are accepted -- it came out and collected into the example table 3.

[0051] After retorting in the same procedure as a [can denting test] retort corrosion resistance test, to the can which carried out the passage of time for one month in the 37-degree C incubation warehouse, the shot with a diameter of 5/8 inch was put on the side attachment wall, the 1kg dead weight was dropped from 40mm, and impact overhang processing was performed. Distilled water after processing was sampled and the current value when applying the electrical potential difference of 6.00V to the processing section estimated extent of the crack of resin covering of the impact processing section after that.

[0052] <Examples 1-12> The monotounous dent ERV trial was presented with the produced resin cladding. The result was summarized in Table 3. Every resin cladding was excellent in dent-proof nature. Wax system lubricant was applied to these resin cladding, the disk with a diameter of 140mm was pierced, spinning was performed, and the diaphragm cup was obtained. Subsequently, whenever [ 2 ] bent in this drawing cup, it lengthened in it, - ironing was performed, and the seamless cup was obtained. Many properties of this seamless cup were as follows.

diameter of cup: -- 52mm cup height: -- this seamless cup 69% of thickness of the part corresponding to the flange to 37% blank thickness of thickness of the can wall section to 141mm blank thickness After performing bottom shaping according to the conventional method and heat-treating at 220 degrees C, trimming processing of the opening edge section, curved surface printing and baking desiccation, neck processing, and flange processing were performed after cooling a cup radiationally, and the seamless can for inner capacity 250ml was obtained. It was



Printed: Monday, February 21, 2005 7:51:10 PM

satisfactory on shaping. Subsequently, the retorting trial and can denting test by the distilled water restoration were presented. As shown in Table 3, generating of the corrosion by retort trial was not accepted, and was good. [ of the result of a can denting test ] From these results, it was estimated that the seamless can obtained here was excellent in drink preservation.

[0053] <Example 13> The monotonous dent ERV trial was presented with the produced resin cladding. The result was summarized in Table 3. It excelled in dent-proof nature. Wax system lubricant was applied to this resin cladding, the disk with a diameter of 154mm was pierced, spinning was performed, and the diaphragm cup was obtained. Subsequently, whenever [ 2 ] bent in this drawing cup, it lengthened in it, - ironing was performed, and the seamless cup was obtained. Many properties of this seamless cup were as follows.

diameter of cup: -- 66mm cup height: -- this seamless cup 77% of thickness of the part corresponding to the flange to 45% blank thickness of thickness of the can wall section to 127mm blank thickness After performing bottom shaping according to the conventional method and heat-treating at 220 degrees C, after cooling Cobb radiationally, trimming processing of the opening edge section, curved-surface-printing \*\*\*\* baking desiccation, neck processing, and flange processing were performed, and the seamless can for inner capacity 350ml was obtained. It was satisfactory on shaping. Subsequently, the retorting trial and can denting test by the distilled water restoration were presented. As shown in Table 3, generating of the corrosion by retort trial was not accepted, and was good. [ of the result of a can denting test ] From these results, it was estimated that the seamless can obtained here was excellent in drink preservation.

[0054] <Example 14> The monotonous dent ERV trial was presented with the produced resin cladding. The result was summarized in Table 3. It excelled in dent-proof nature. Subsequently, the lid with a diameter of 68.7mm was pierced so that a resin covering surface might become the inside side of a lid about resin cladding, subsequently to the external surface side of a lid score processing (width of face of 22mm, score remaining thickness of 110 micrometers, score width of face of 20 micrometers) of a partialness opening mold, rivet processing, and installation of the tab for opening were performed, and the SOT lid was produced. It was satisfactory on shaping. Subsequently, the retorting trial by the distilled water restoration was presented using the produced SOT lid. Generating of the corrosion by retort trial was not accepted, but it was estimated that it excelled as a lid for metal cans.

[0055] <Examples 1-3 of a comparison> The monotonous dent ERV trial and the adhesion test were presented with the produced resin cladding. The result was summarized in Table 3. As compared with the example, dent-proof nature was what inferior. Moreover, the seamless can was produced on the same conditions as examples 1-12 using this resin cladding. It was satisfactory on shaping. Subsequently, the retorting trial and can denting test by the distilled water restoration were presented. As shown in Table 3, generating of the corrosion by retort trial was accepted, and the result of a can denting test was also inferior. From these results, it was estimated that the seamless can obtained here was a thing unsuitable for drink preservation.

[0056] When film production of resin as shown in the <example 4 of comparison> table 3 was tried, since many holes opened in the film, subsequent evaluation was not performed.

[0057]

[Table 1]

ID=000005

[0058]

[Table 2]

ID=000006

[0059]

[Table 3]

ID=000007

[0060]

[Effect of the Invention] In the resin cladding which consists of a metal plate and the enveloping layer of the ionomer blend thermoplastic polyester given to the metal plate front face according to this invention The temperature of 260 degrees C of said enveloping layer and the melt viscosity in shear rate 122sec-1 are 2000 to 10000 centipoises. The range of the intrinsic viscosity (IV) of the thermoplastic polyester in an enveloping layer is 0.6-1.5, and in said enveloping layer, when mean particle diameter exists as a dispersed phase 5 micrometers or less, ionomer resin While satisfying the can engine performance of shock resistance

Printed: Monday, February 21, 2005 7:51:10 PM

---

(especially dent-proof nature), adhesion, and flavor nature, the resin cladding which can aim at a cost cut, the resin covering metal can, and the metal lid have been offered by using general-purpose polyester resin. Moreover, the resin cladding of this invention is excellent also in the shock resistance after retort sterilization, and corrosion resistance while it is excellent in the workability and film production nature which can respond to high-speed production.

[Translation done.]